

No. 5

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-506419

(P2005-506419A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

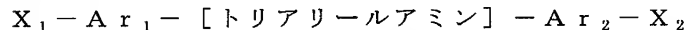
(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12	C08G 61/12	3K007
C07D 333/12	C07D 333/12	4C063
C07D 409/14	C07D 409/14	4J032
C09K 11/06	C09K 11/06 680	
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-538226 (P2003-538226)	(71) 出願人	500097223
(86) (22) 出願日	平成14年10月18日 (2002.10.18)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月26日 (2004.4.26)		ー リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/004723		イギリス国 シービー3 6ディーダブリ
(87) 国際公開番号	W02003/035714		ュ ケンブリッジシャイア ケンボルン
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		ビジネス パーク, ビルディング 202
(31) 優先権主張番号	0125620.5		O
(32) 優先日	平成13年10月25日 (2001.10.25)	(74) 代理人	230104019
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁護士 大野 聖二
		(74) 代理人	100106840
			弁理士 森田 耕司
		(74) 代理人	100105991
			弁理士 田中 玲子
		(74) 代理人	100115679
			弁理士 山田 勇毅
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子光学装置用トリアリアルアミン含有モノマー

(57) 【要約】

次の式を有するモノマーであって、

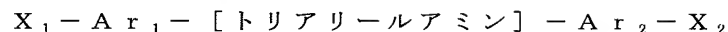


ここで、トリアリアルアミン単位はモノマーの主鎖に少なくとも1つの窒素原子を有し、少なくとも3つの置換された又は置換されないアリアル又はヘテロアリアル基を有し、前記基は、同じか異なり、X₁及びX₂は同じか異なる重合可能な基であり、Ar₁及びAr₂は同じか異なる置換又は置換されないヘテロアリアル基であるモノマー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の式を有するモノマー。



ここで、トリアリールアミン単位はモノマーの主鎖に少なくとも 1 つの窒素原子を有し、少なくとも 3 つの置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基を有し、前記基は、同じか異なり、 X_1 及び X_2 は同じか異なる重合可能な基であり、 Ar_1 及び Ar_2 は同じか異なる置換又は置換されないヘテロアリール基である。

【請求項 2】

Ar_1 及び Ar_2 はヘテロアリール基である請求項 1 に記載のモノマー。

10

【請求項 3】

Ar_1 及び Ar_2 がベンゼン、チオフェン、ピロール、フラン及びピリジンから構成される群から選ばれる請求項 2 に記載のモノマー。

【請求項 4】

X_1 及び X_2 は同じか異なり、Cl、Br、I、ボロン酸、ボロンエステル及びボランから構成される群から選ばれる請求項 1 に記載のモノマー。

【請求項 5】

X_1 及び X_2 は同じか異なり、Br 又はボロンエステルから選ばれる請求項 4 に記載のモノマー。

【請求項 6】

トリアリールアミン基が少なくとも 1 つのヘテロアリール基を含む請求項 1 に記載のモノマー。

20

【請求項 7】

トリアリールアミン基がトリアジン基である請求項 6 に記載のモノマー。

【請求項 8】

Ar_1 及び Ar_2 は同じか異なるアリール又はヘテロアリール基であり、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールアルコキシ及びチオアルキルから選ばれる部位で置換される請求項 1 に記載のモノマー。

【請求項 9】

トリアリールアミンが 1 つの窒素原子を含む請求項 1 に記載のモノマー。

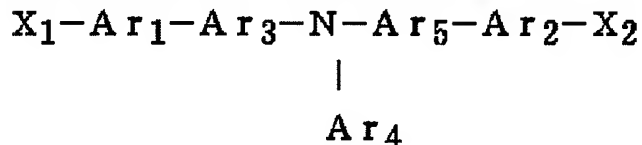
30

【請求項 10】

トリアリールアミンが 2 つの窒素原子を含む請求項 1 に記載のモノマー。

【請求項 11】

次の構造式を有する請求項 9 に記載のモノマー。



40

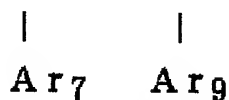
ここで、 X_1 及び X_2 は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及び Ar_5 は同じか異なり、置換され又はされないアリール又はヘテロアリール基である。

【請求項 12】

前記 Ar_3 、 Ar_4 及び Ar_5 が、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリーロキシ及びチオアルキルからなる群より選択された部位で置換されている請求項 11 に記載のモノマー。

【請求項 13】

次の構造式を有する請求項 10 に記載のモノマー。



ここで、 X_1 及び X_2 は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 及び Ar_{10} は、同じか異なる置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基である。

【請求項 14】

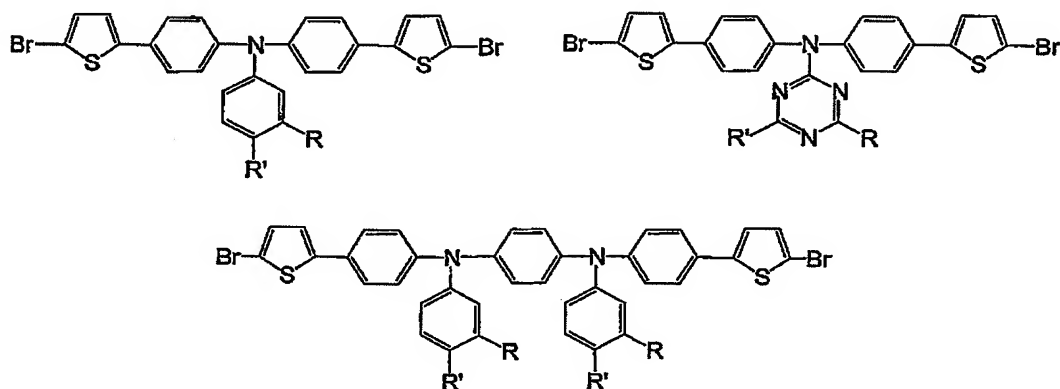
前記 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 及び Ar_{10} は、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びチオアルキルからなる群より選ばれる部位で置換された請求項 13 に記載のモノマー。

10

【請求項 15】

次の構造を有する請求項 1 に記載のモノマー。

【化 1】



20

ここで、 R 及び R' はアルキル、パーフルオロアルキル、アルカリアリール、アリールアルカリ、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリーロキシ及びチオアルキルから選択される。

30

【請求項 16】

請求項 1 に記載のモノマーの重合によって得られるポリマー。

【請求項 17】

請求項 1 に記載のモノマー及び 1 又は 2 以上のコモノマーの重合によって得られるコポリマー。

【請求項 18】

請求項 1 に記載のモノマー並びにフルオレン、ベンゾチアジアゾール、フェニレン、トリアリールアミン、スチルベン、キノキサリン及びビフェニレンから選ばれる 1 又は 2 以上のコモノマーの重合によって得られる請求項 17 に記載のコポリマー。

40

【請求項 19】

請求項 1 に記載のモノマー並びにフルオレン、ベンゾチアジアゾール、トリアリールアミン及びビフェニレンから選ばれるコモノマーの重合によって得られる請求項 18 に記載のコポリマー。

【請求項 20】

請求項 16 に記載のポリマー又は請求項 17 に記載のコポリマーを含有する電子光学装置。

【請求項 21】

電子冷光放射装置である請求項 20 に記載の電子光学装置。

50

【請求項 22】

光起電装置である請求項 20 に記載の電子光学装置。

【請求項 23】

次の反応混合物を重合する工程を含む請求項 16 に記載のポリマーの製造方法。

(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも 2 つのボロン誘導官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、及び少なくとも 2 つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、又は (b) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される 1 つの反応性ハロゲン官能基及び 1 つのボロン誘導官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、の反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基を BX_3 -アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、X は F 及び OH からなる群から独立して選択される。

10

【請求項 24】

次の反応混合物を重合する工程を含む請求項 17 に記載のコポリマーの製造方法。

(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも 2 つのボロン誘導官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、及び少なくとも 2 つの反応性ハロゲン官能基を有する 1 又は 2 つのコモノマー、又は (b) 少なくとも 2 つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも 2 つのボロン誘導官能基を有する 1 又は 2 以上のコモノマー、又は、少なくとも (c) 1 つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される 1 つのボロン誘導官能基を有する請求項 1 に記載のモノマー、並びに 1 つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される 1 つのボロン誘導基を有する 1 又は 2 以上のコモノマー、の反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基を BX_3 -アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、X は F 及び OH からなる群から独立して選択される。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はトリアリールアミンをベースとする三量体モノマー及び低バンドギャップポリマー、特に、同ポリマー及びコポリマーを含む電子冷光放射装置及び光起電装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体有機ポリマーはここ数十年間で知られてきており、例えば、WO90/13148 に見られるように、この十年間で電子冷光放射装置の分野の特許出願は増加している。典型的な電子冷光放射装置は、アノード、カソード及びアノードとカソードの間に位置する発光材料層からなる。半導体有機ポリマーは電子冷光放射装置において、発光要素として、又は電化輸送若しくは電荷注入層として機能する。より最近では、WO96/16449、光導電体及び光検出体に関示されているように、半導体有機ポリマーは光起電装置の出願してきている。

40

【0003】

電子冷光放射装置に使用されるポリマー材料の性質は、WO90/13148 に関示されるポリ(フェニレンビニレン)、WO97/05184 に関示されるポリ(アリールアミン)、WO98/06773 に関示されるポリ(アリールアミン)を含む装置、材料の特性にとって重要である。

【0004】

特に、コポリマー及びポリマーの混合物は、WO92/03490、WO99/54385、WO00/55927 及び WO99/38160 に関示されるような装置において非常に有益であることが発見された。ポリ(アリールアミン)はトリアジンのようなヘテロ芳香族を含む芳香族基に関示されている(WO01/49769 参照)。

50

【0005】

最近では、有用な半導体ポリマーの範囲を広げ、低いバンドギャップを有するポリマーを提供する努力がなされてきている（WO01/49768参照）。バンドギャップは最高被占準位（HOMO）及び最低空準位（LUMO）間のエネルギーレベルの差である。低バンドギャップ材料は、例えば、電磁波の可視領域の端の赤色に向かってより低い波長の光を放射し、高分子光起電装置の候補となりえる。WO01/49768はベンゾジアゾールのような複素環部からなるポリマーの低バンドギャップの範囲を開示する。ベンゾジアゾールはその発光及び電子輸送特性を特徴とする官能基である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明の目的は、電子光学装置において、効率のよい発光ができ、かつ正電荷輸送構成要素としての実用性を有する低いバンドギャップを有するポリマー及びコポリマーを提供することにある。この発明は、低いバンドギャップを有するポリマー及びコポリマーを提供するために重合されるモノマーの種類を提供し、前記ポリマー及びコポリマーを有する電子光学装置並びに前記モノマーの重合方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の実施態様において、次の式を有するモノマーを提供する。



20

ここで、トリアリールアミン単位はモノマーの主鎖に少なくとも1つの窒素原子を有し、少なくとも3つの置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基を有し、前記基は、同じか異なり、X1及びX2は同じか異なる重合可能な基であり、Ar1及びAr2は同じか異なる置換又は置換されないヘテロアリール基である。

【0008】

本発明の目的のためには、モノマーの主鎖という用語は、例えば、モノマーのその部分が最終的なポリマーの主鎖に位置づけられるような、他の鎖がすべてこれにぶらさがっていると見なされるような直鎖を意味する。主鎖は、ときどき主要な鎖を意味する。

【0009】

より好ましい実施態様においては、Ar1基及びAr2基は、チオフエン、ピロール、フラン又はピリジンのような複素環式芳香族基であり、特にチオフエンが好ましい。重合可能なX1及びX2基は、好ましくは、Cl、Br、I、ボロン酸、ボロンエステル又はボランからなる群から選ばれる。好ましい実施態様において、X1及びX2基は、Br及びボロンエステルからなる群より選択される。

30

【0010】

Ar1及びAr2基は、アリール、アルキル、シクロアルキル及びアルコキシからなる群より選ばれる部位によって置換されることができる。

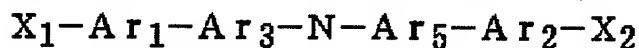
【0011】

トリアリールアミン基は、ヘテロアリール基を含み、これはモノマーの鎖又はモノマーにぶらさがらるものであり得、ヘテロアリール基の例としてはピリジン及びトリアジンがある。好ましい実施態様においては、トリアリールアミンはトリアジン基を含む。トリアリールアミン基は、少なくとも1つの窒素を含み、好ましい実施態様においては、トリアリールアミン基は、1又は2の窒素を含む。

40

【0012】

特に、好ましいモノマーは次の構造式を有するものである。

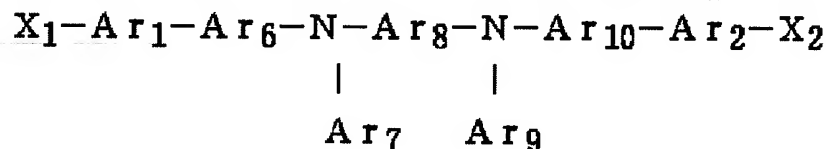


|

Ar4

50

ここで、X₁ 及び X₂ は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄ 及び Ar₅ は同じか異なり、置換され又はされないアリール又はヘテロアリール基である。又は、これらのモノマーは次の構造を有している。



ここで、X₁ 及び X₂ は同じか異なる重合可能な基であり、ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉ 及び Ar₁₀ は、同じか異なる置換された又は置換されないアリール又はヘテロアリール基である。Ar₁、Ar₂、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、Ar₁₀ の具体例は、フェニレン、チオフェン、ピロール、フラン、ピリジン及びビフェニレンを含む。

10

【0013】

アリール又はヘテロアリール基 Ar₁、Ar₂、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉ 及び Ar₁₀ は、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びチオアルキルからなる群より選ばれる。好ましい置換基はブチル及び第2ブチルである。

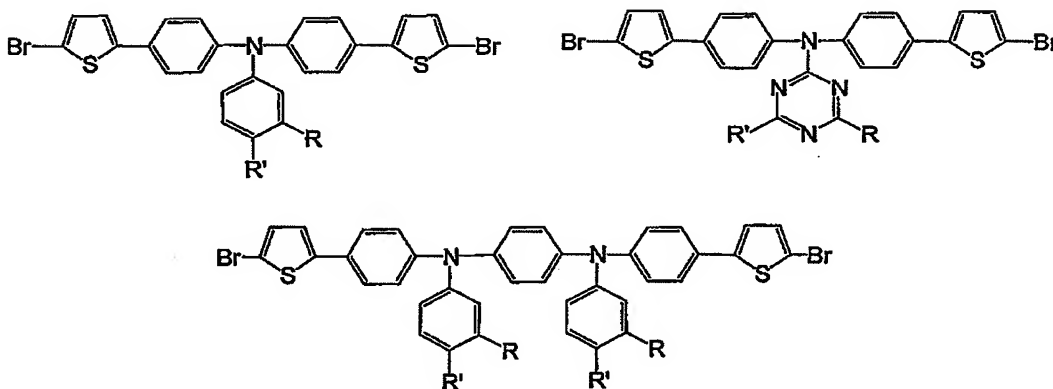
【0014】

本発明の特に好ましいモノマーは次のものを含む。

20

【0015】

【化2】



30

【0016】

ここで、R 及び R' は、アルキル、パーフルオロアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、ヘテロアリール、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びチオアルキルからなる群から選られ、好ましくは、R 及び R' は、ブチル及び第2ブチルから選ばれる。

【0017】

本発明は、本発明のモノマーの重合によって得られるポリマーを提供する。本発明は、本発明のモノマーとこれに適合するコモノマーとの重合によって得られる。好ましいコモノマーは、フルオレン、ベンゾチアジアゾール、フェニレン、トリアリールアミン、キノキサリン及びビスチルベンからなる群から選られ、前記コモノマーは、好ましくは、フルオレン、ベンゾチアジアゾール、フェニレン又はトリアリールアミンである。

40

【0018】

さらなる実施態様において、本発明は、本発明のポリマー又はコポリマーからなる電子光学装置を提供する。好ましい態様において、前記電子光学装置は電子冷光放射装置又は光起電装置である。

【0019】

50

本発明は、(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのボロン誘導官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項1に記載のモノマー、又は(b) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される1つの反応性ハロゲン官能基及び1つのボロン誘導官能基を有する請求項1に記載のモノマー、の反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基を BX_3 -アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、XはF及びOHからなる群から独立して選択され、前記反応混合物を重合する工程を含むポリマーの製造方法を提供する。

【0020】

本発明は、(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのボロン誘導官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する1又は2つのコモノマー、又は(b) 少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する請求項1に記載のモノマー、及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのボロン誘導官能基を有する1又は2以上のコモノマー、又は、少なくとも(c) 1つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される1つのボロン誘導官能基を有する請求項1に記載のモノマー、並びに1つの反応性ハロゲン官能基及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される1つのボロン誘導基を有する1又は2以上のコモノマー、の反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基を BX_3 -アニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含有し、ここで、XはF及びOHからなる群から独立して選択され、前記反応混合物を重合する工程を含むコポリマーの製造方法を提供する。

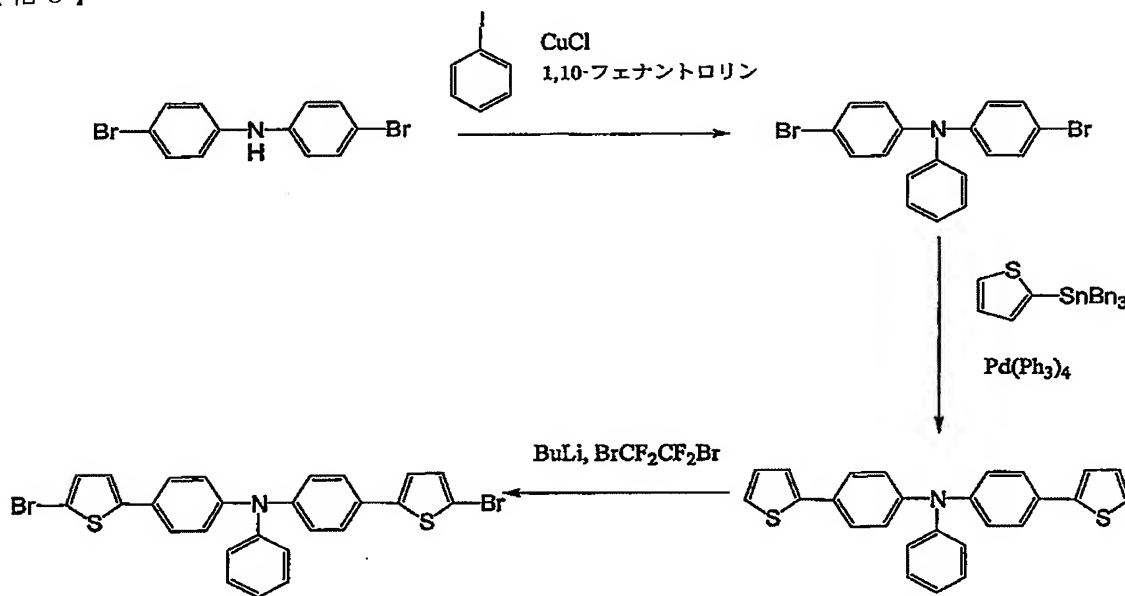
【0021】

発明の詳細な説明

本発明のモノマーは当業者に知られた適当な反応ルートで製造することができる。好ましい反応ルートは、アミン単位を与えるUllmann濃縮及びアミン単位をさらにアリール又はヘテロアリール基に結合するためのStilleカップリングを含む。典型的な合成ルートの例を示す。

【0022】

【化3】



【0023】

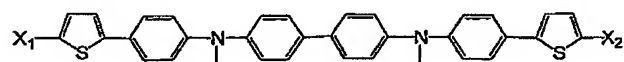
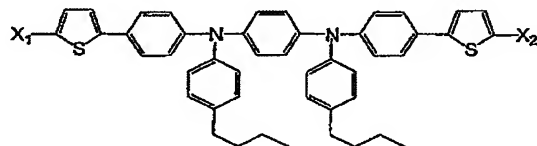
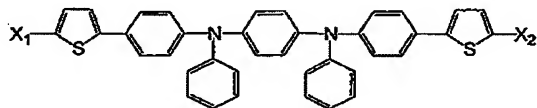
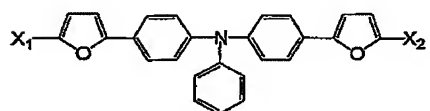
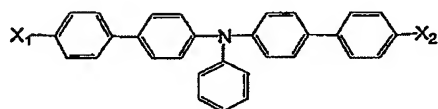
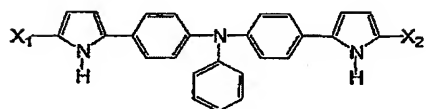
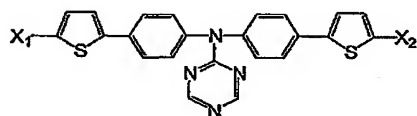
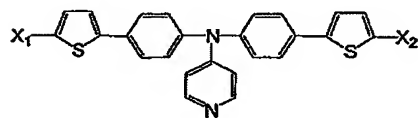
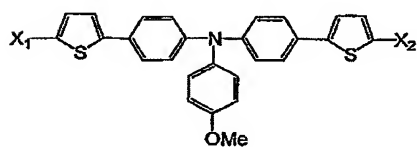
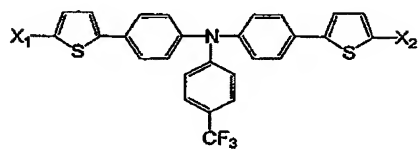
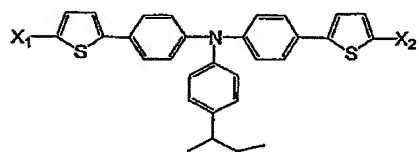
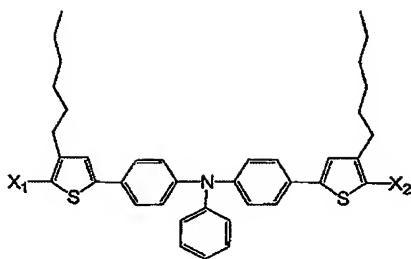
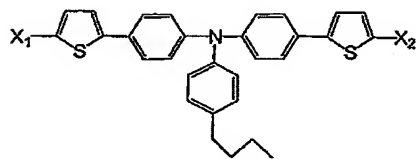
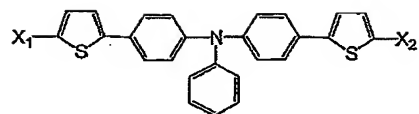
上記のスキームにおいて、トリアリールアミンはジアミン及び芳香族ヨウ化物の U l l m a n n 濃縮によって形成される。この濃縮は、銅粉末、塩化第 1 銅、硼化第 1 銅、ヨウ化第 1 銅又は硫化第 1 銅のような触媒の存在下において不活性溶媒中で行われ、反応を促進するために 1, 10 フェナンスロリンが加えられる。S t i l l e カップリングは芳香族単位を複素芳香族単位とカップリングさせる通常的手段であり、上記のスキームにおいて、求電子物質置換トリアリールアミンはパラジウム触媒の存在のもとで有機試薬と反応される。U l l m a n n 濃縮及び S t i l l e カップリングの変形は当業者にとって周知である。

【 0 0 2 4 】

本発明のモノマーの例は、次の構造式を有するものを含む。

【 0 0 2 5 】

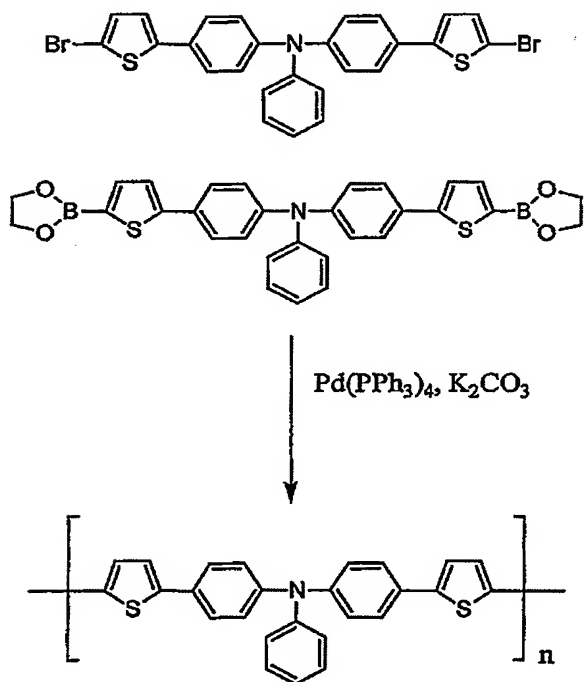
【 化 4 】



本発明のポリマー及びコポリマーはヤマモト又はスズキカップリングのような当業者に周知の方法、好ましくはスズキカップリングで製造される。チオフェン又はピロールとモノマーの場合、置換ポリマー及びコポリマーが電気化学重合によって製造される。一般に、スズキカップリングによってポリマーを製造するために、適当に置換されたモノマーが触媒及び塩基の存在する溶液中で重合される。適当なモノマーは、例えば、1つの重合可能なBr部位及び重合可能なボロンエステル部位、代替的に、反応混合物は、例えば1つはBr置換物であり、他方は、例えばボロンエステル置換物である2つのモノマーを含むことができる。触媒は、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムのようなパラジウム触媒、適当な塩基は、WO 00 / 53656に開示されるようなアルカリ又はアルカリ土類カーボネート及びアルカリ又はアルカリ土類重炭酸塩又は有機塩基である。溶媒は、ポリマーが溶解するもの、例えば、ポリフルオレンに適合する溶媒はアニソール、ベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン、キシレン及びトルエンを含む。典型的なスズキ重合の反応スキームを下記に示す。

【0027】

【化5】



【0028】

同様に、本発明のコポリマーはヤマモト又はスズキカップリング、好ましくはスズキカップリングで製造される。一般に、スズキカップリングによってポリマーを製造するために、適当に置換されたモノマーが触媒の存在する溶液中で重合される。2つの構成要素であるコポリマーを製造するために適当な試薬は、少なくとも2つのボロンエステル基を有するモノマーと少なくとも2つのB基を有するモノマーであり、代替的には、1つのB基及び1つのボロンエステル基を有するモノマーと1つのB基及び1つのボロンエステル基を有するモノマーである。明らかに、3次ポリマー及びより高次のコポリマーが適当なモノマーを反応させることによって製造し得る。触媒は、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムのようなパラジウム触媒、適当な塩基は、WO 00 / 53656に開示されるようなアルカリ土類カーボネート及びアルカリ土類重炭酸塩又は有機塩基である。溶媒は、ポリマーが溶解するもの、例えば、ポリフルオレンに適合する溶媒はアニソール、ベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン、キシレン及びトルエンを含む。

【 0 0 2 9 】

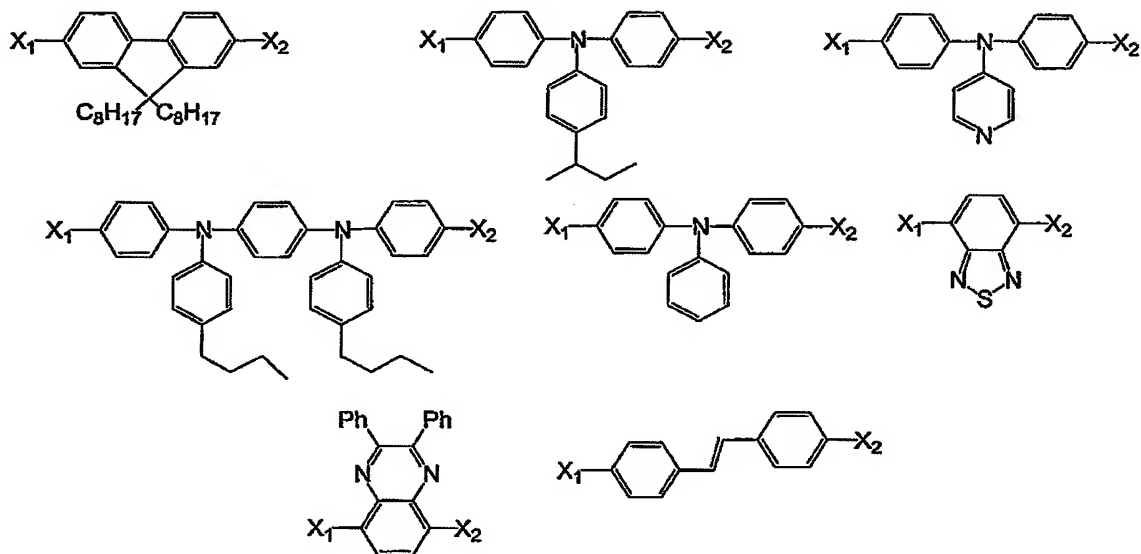
末端がキャップ化された試薬が反応を終了させるために、又は終了後加えられる。適合する末端がキャップ化された試薬の例は、フェニルボロネート及びプロモベンゼンを含む。

【 0 0 3 0 】

コポリマーを形成するための本発明のモノマーと重合されるコモノマーの例は、次のものであり、ここで、 X_1 及び X_2 は重合可能基である。

【 0 0 3 1 】

【 化 6 】



【 0 0 3 2 】

ポリマー及びコポリマーの例は、次の構造式を有し、ここで、 x 、 y 、 z はコポリマーにおけるモノマーの割合を表す。

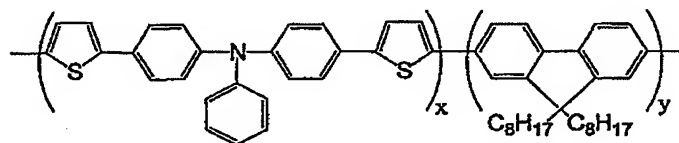
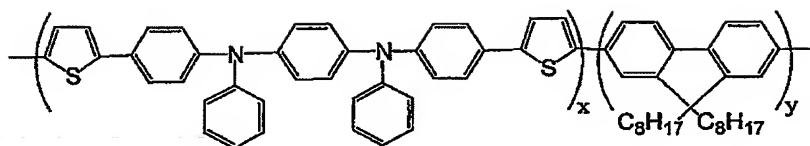
【 0 0 3 3 】

【 化 7 】

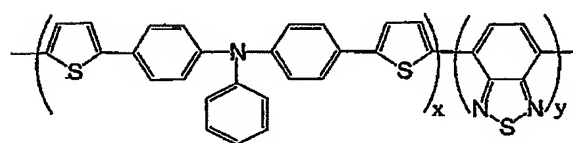
10

20

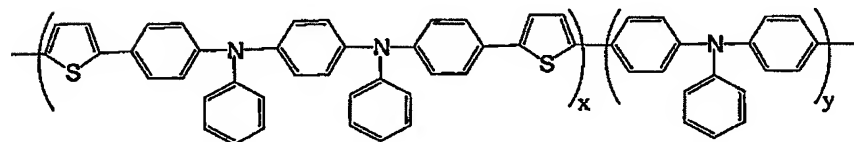
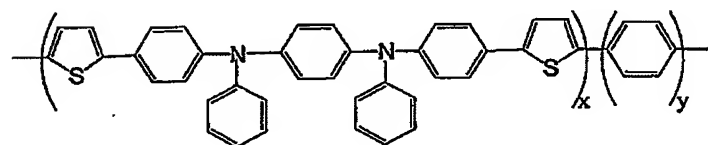
30



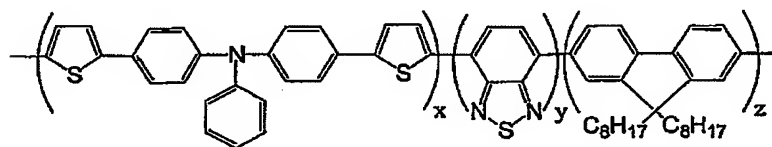
10



20



30



【0034】

本発明のポリマー及びコポリマーは電子冷光放射装置及び光起電装置のような電子光学装置に使用され得る。本発明の電子冷光放射装置は、典型的には、適当な基板、アノード、カソード及びアノードとカソードの間に位置する発光材料からなる。電子冷光放射装置は、さらに、発光材料とアノード又はカソードの適当な方の間に位置する電荷輸送層及び／又は電荷注入層を含むことができる。本発明の電子冷光放射装置においては、本発明のポリマー又はコポリマーは発光層又は電荷輸送若しくは電化注入層、又は代替的には、発光材料との混合物における電荷輸送要素、又は電荷輸送層との混合物による発光要素として存在する。発光層の厚さは、10nm～300nmであり、好ましくは50nm～200nmである。特に、本発明のポリマー及びコポリマーは正孔輸送層又は混合物における正孔輸送要素として機能する。

40

【0035】

50

装置のアノードは、好ましくは基板に蒸着される高仕事関数の材料からなる。好ましくは、材料は4.3 eVより大きな仕事関数を有し、このような材料の例としてインジウム錫酸化物 (ITO)、錫酸化物 (TO)、アルミニウム又はインジウムをドーブした亜鉛酸化物、マグネシウム-インジウム酸化物、カドミウム錫酸化物及びAu、Ag、Ni、Pd及びPtのような金属がある。適当な基板は、ガラス及びプラスチックであり、基板は堅固又は柔軟、透明又は不透明である。高仕事関数の材料は50 nm~200 nmの厚さを形成するために基板上に蒸着され、好ましくは、前記薄膜は10-100 オーム/□、より好ましくは30 オーム/□以下である。

【0036】

装置のカソードは、好ましくは、低仕事関数の材料、より好ましくは3.5 eV以下仕事関数を有するものがよい。このような材料の例としては、Li、Na、K、Rb、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Yb、Sm及びAlである。カソードは前記金属の合金又は他の金属と前記金属の合金、例えば、MgAg及びLiAl合金を含む。カソードは、好ましくは、例えば、Ca/Al又はLiAl/Alのような複層でもよい。装置は、WO97/42666に開示されるように、カソードと発光層の間にさらに誘電材料層を含んでもよい。特に、カソードと発光材料の間の誘電層として、アルカリ又はアルカリ土類金属のフッ化物を用いるのが好ましい。特に好ましいカソードは、厚さ1~10 nmのLi/Ca/Al層、厚さ1~25 nmのCa層及び厚さ10~500 nmのAl層を含む。

【0037】

電子冷光放射装置が、さらに電荷注入又は電荷輸送層を含むとき、これらの追加材料は単独層として、又は発光材料との混合として存在することができる。適当な電荷輸送材料の例としては、硫酸ポリスチレンがドーブされたポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT-PSS)、高分子アニオンドーパントのようなアニオンドーパントを有するポリアニリン、及びポリ(2,7-(9,9-ジ-*n*-オクチルフルオレン)-(1,4-フェニレン-(4-イミノ(ベンゾイン酸))-1,4-フェニレン)) BFAのような高分子トリアリールアミンを含むトリアリールアミンがある。

【0038】

電子冷光放射装置の好ましい構造は、ガラス基板、ITOアノード、PEDOT-PSS電荷輸送層、発光材料層、LiFの薄膜層並びにカルシウム層及びアルミニウム層からなるカソード層を含む。

【0039】

本発明の光起電装置は、典型的には2つの電極及び前記2つの電極の間に少なくとも2つの異なる電子親和性を有する半導体ポリマーが配置され、前記半導体ポリマーの1つは本発明のポリマーであるものを含む。半導体ポリマーは混合物又は単独層の形で存在する。一般的に、電極の1つは、ITOのような高い仕事関数の材料を含み、他の適当な高い仕事関数の例は上記のとおりである。一般に、他の電極はAlのような低い仕事関数の材料を含み、他の適当な低い仕事関数の例は上記のとおりである。光起電装置は、固有の電荷注入及び/又は電荷輸送層、例えば、アノードと正孔の輸送及び注入を促進するための高分子層の間にPEDOT/PSSが組み込まれる。このような光起電装置の例はWO99/49525及びUS5670791に開示されている。

【0040】

本発明のポリマーは、光検出器又は光伝導体に於ける重要な構成要素として使用される。光検出器においては、ポリマーが2つの電極の間に配置される有機材料の1つの層に含まれ、電圧が有機材料層を横切って印加され、有機材料の入る入射光によって発生する電流を測定するための電流検出回路が使用される。本発明のポリマーを有する光伝導体は同様に操作されるが、装置が光にさらされたときに生じるポリマーの抵抗の変化を測定する回路を含む。光ダイオード及び光検出器はWO99/09603、GB2315594及びUS5523555に開示されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

10

20

30

40

50

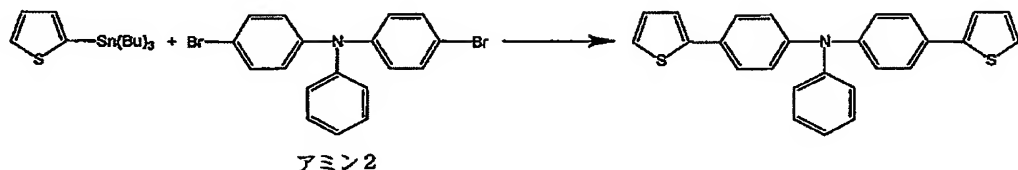
本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変形が可能であることは当然である。

【実施例】

【0042】

トリマー前駆体の合成

【化8】



10

【0043】

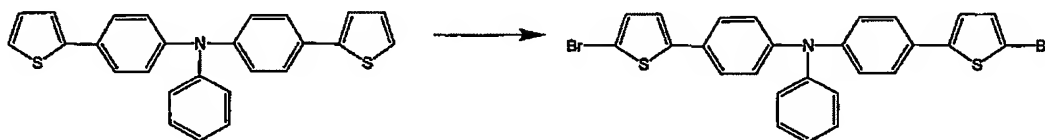
トルエン（80 mL）中の2-トリブチルスタニルチオフェン（10.16 mL、17.56 mmol）、アミン2（7.18 g、13.3 mmol）溶液にテトラキス（トリフェニルホスフィン）が加えられた。反応混合物は4時間還流され、次いで徐冷された。浮遊物がセライトを通して除去され、乾燥状態まで蒸発された。ヘキサンからの再結晶化により目的とする生成物3.98 g（56%生成）が得られた。さらに、1.16 gが母液から得られた。全体で73%生成された。構造はGC-MS及び¹H NMRで確認した。

20

【0044】

ジプロモトリマーの合成

【化9】



【0045】

DMF（10 mL）中のトリマー前駆体（3.97 g、17.47 mmol）溶液にDMF（10 mL）中のN-ブロモスクシニミド（NBS）（2.66 g、19.94 mmol）が加えられた。反応混合物は室温で30分間攪拌された。GC-MSで観察した。さらに、NBSの2.66 gが加えられ、GC-MSによって100%の目的生成物が得られた。反応物は、アイス／エタノール中に注入することによりクエンチされた。生成物はろ過され、ジエチルエーテル／ヘキサンから再結晶化され、5.19 g（98%生成）の目的生成物が得られた。

30

【0046】

ABコポリマーF8トリマーの重合

トルエン中の9,9-ジ-n-オクチルフルオレン-2,7-ジ（エチレンボレート）（F8）、（0.9267 g、1.75 mmol）及びジプロモトリマー（1.2290 g、1.75 mmol）溶液に、トルエン（5 mL）中のジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）4 mgが加えられた。溶液は10分間脱ガスされ、次いでテトラエチルアンモニウム水酸化物（5.82 mL）が加えられた。反応混合物は115℃で19時間加熱された。末端がキャップ化された試薬が次のように加えられた。0.3 mL ブロモベンゼンが加えられ、115℃で1時間反応させ、次いで0.3 g フェニルボロニック酸が添加され、115℃で1時間反応させた。反応混合物は室温まで冷却され、メタノール0.5 L中へ注がれた。沈殿物としてポリマーが得られた。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
1 May 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/035714 A1

- (51) International Patent Classification: C08G 61/12, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX
C07D 333/20 (GB).
- (21) International Application Number: PCT/GB02/04723 (74) Agent: SHADE, Matthew; Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).
- (22) International Filing Date: 18 October 2002 (18.10.2002)
- (25) Filing Language: English (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DV, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KB, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) Publication Language: English (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IT, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) Priority Data: 0125620.5 25 October 2001 (25.10.2001) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED [GB/GB]; Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): TOWNS, Carl [GB/GB]; Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB); MCKIER-NAN, Mary [GB/GB]; Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road, Madingley Rise, Cambridge, Cambridgeshire CB3 0TX (GB); O'DELL, Richard [GB/GB]; Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Road,

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/035714 A1

(54) Title: TRIARYLAMINE CONTAINING MONOMERS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES

(57) Abstract: Monomers having the formula X1-Ar1-(triarylamine)-Ar2-X2 wherein the triarylamine unit comprises at least one nitrogen atom in the backbone of the monomer and at least three substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups and wherein X1 and X2 are the same or different polymerizable groups and wherein Ar1 and Ar2 are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups. Polymers and copolymers comprising such monomers are also described. The polymers have particular application in organic optoelectronic devices such as organic electroluminescent devices and organic photovoltaic devices.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

TRIARYLAMINE CONTAINING MONOMERS FOR OPTOELECTRONIC DEVICES

The present invention relates to triarylamine based trimer monomers and to low band gap polymers and copolymers prepared therefrom and in particular to optoelectronic devices such as electroluminescent devices and photovoltaic devices comprising such polymers and copolymers.

Background of the invention

Semiconductive organic polymers have been known for several decades, during the past ten years they have seen increasing application in the field of electroluminescent devices, see for example WO90/13148. A typical electroluminescent device comprises an anode, a cathode and a layer of light-emitting material situated between the anode and the cathode, further layers may also be introduced to improve charge injection into the device or charge transport through the device. Semiconductive organic polymers may act as the light-emitting component or as charge transport or charge injecting components in electroluminescent devices. More recently semiconductive organic polymers have found application in photovoltaic devices, as disclosed in WO96/16449, and also as photoconductors and photodetectors.

The nature of the polymeric material used in electroluminescent devices is critical to the performance of the device, materials used include poly(phenylenevinylenes), as disclosed in WO90/13148, polyfluorenes, as disclosed in WO97/05184, poly(arylamines), as disclosed in WO98/06773. In particular copolymers and blends of polymers have been found to be useful in such devices, as disclosed in WO92/03460, WO99/54385, WO00/55927 and WO99/48160. Poly(arylamines) have been disclosed in which the aromatic groups may comprise heteroaromatic moieties such as triazine, see WO01/49769.

Recently there have been efforts to increase the range of available semiconductive polymers and, in particular, to provide polymers with lower band gaps, see WO01/49768. The band gap is the difference in energy levels between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Low band gap materials emit light at longer wavelengths i.e. towards the red

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

end of the visible region of the electromagnetic spectrum and are also promising candidates for polymeric photovoltaic devices. WO01/49768 discloses a range of low band gap polymers comprising heterocyclic moieties such as benzothiadiazole. Benzothiadiazole is a functional group characterised by its light-emitting and electron transporting properties.

Summary of the invention

It is an object of the present invention to provide a range of low band gap polymers and copolymers which give efficient emission of light and have utility as hole-transporting components in optoelectronic devices. The invention provides a range of monomers which may be polymerised to provide low band gap polymers and copolymers, the invention further provides optoelectronic devices comprising said polymers and copolymers and methods for the polymerisation of said monomers.

In a first embodiment the present invention provides monomers having the formula



wherein the triarylamine unit comprises at least one nitrogen atom in the backbone of the monomer and at least three substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups, said groups being the same or different,

wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups,

wherein Ar_1 and Ar_2 are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups.

For the purpose of the present invention the term the backbone of the monomer is taken to mean that linear chain to which all other chains may be regarded as being pendant, i.e. that part of the monomer which will be situated in the backbone of the eventual polymer. The backbone is sometimes also referred to as the main chain.

WO 03/035714

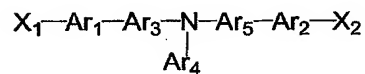
PCT/GB02/04723

In a more preferred embodiment groups Ar_1 and Ar_2 are heteroaromatic groups such as thiophene, pyrrole, furan or pyridine, thiophene is particularly preferred. Polymerisable groups X_1 and X_2 are preferably selected from the group comprising Cl, Br, I, boronic acids, boronic esters or boranes. In a preferred embodiment polymerisable groups X_1 and X_2 are selected from the group comprising Br and boronic esters.

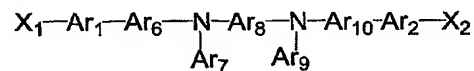
The groups Ar_1 and Ar_2 may be substituted with moieties selected from the group comprising aryl, alkyl, cycloalkyl and alkoxy.

The triarylamine group may comprise a heteroaryl group, this may be either in the chain of the monomer or pendant to the monomer, examples of heteroaryl groups are pyridine, and triazine. In a preferred embodiment the triarylamine comprises a triazine group. The triarylamine group comprises at least one nitrogen, in preferred embodiments the triarylamine group comprises one or two nitrogens.

Particularly preferred monomers are those having the structural formula



wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups and wherein Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 and Ar_5 are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups. Or those monomers having the structural formula



wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups and wherein Ar_1 , Ar_2 , Ar_6 , Ar_7 , Ar_8 , Ar_9 , Ar_{10} are the same or different substituted or unsubstituted aryl or

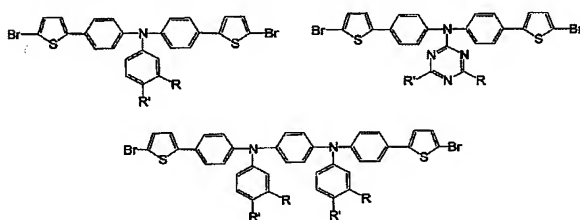
WO 03/035714

PCT/GB02/04723

heteroaryl groups. Examples of groups Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 , Ar_7 , Ar_8 , Ar_9 , and Ar_{10} include such groups as phenylene, thiophene, pyrrole, furan, pyridine and biphenylene.

The aryl or heteroaryl groups Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 , Ar_6 , Ar_7 , Ar_8 , Ar_9 , and Ar_{10} may be substituted with moieties selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl. Preferred substituents are butyl and *sec*-butyl.

Particularly preferred monomers according to the present invention include



wherein R and R' are selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl., preferably and R and R' are selected from the group comprising butyl and *sec*-butyl.

The present invention provides polymers obtainable by the polymerisation of the monomers of the present invention. The present invention also provides copolymers obtained by the polymerisation of monomers of the present invention with suitable comonomers, preferred comonomers are those selected from the group comprising fluorenes, benzothiadiazoles, phenylenes, triarylamines, quinoxalines and stilbenes, preferably said comonomers are fluorenes, benzothiadiazoles, phenylenes or triarylamines.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

In a further embodiment the present invention provides an optoelectronic device comprising the polymers or copolymers of the present invention. In preferred embodiments said optoelectronic device is an electroluminescent device or a photovoltaic device.

The present invention provides a process for preparing the inventive polymers comprising polymerizing in a reaction mixture (a) a monomer according to claim 1 having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and a monomer according to claim 1 having at least two reactive halide functional groups; or (b) a monomer according to claim 1 having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and a base in an amount sufficient to convert the boron derivative functional groups into-BX₃-anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.

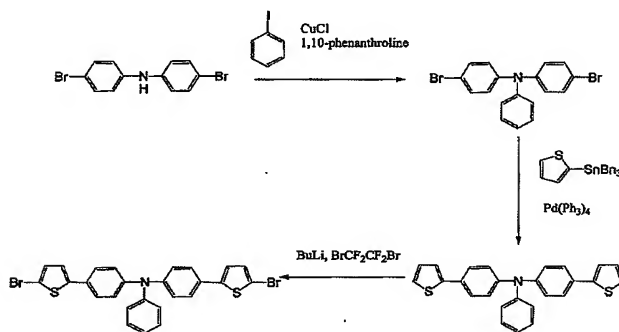
The present invention provides a process for preparing the inventive copolymers which comprises polymerizing in a reaction mixture (a) a monomer according to claim 1 having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and one or more comonomers having at least two reactive halide functional groups; or (b) a monomer according to claim 1 having at least two reactive halide functional groups, and one or more comonomers having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; or at least (c) a monomer according to claim 1 having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and one or more comonomers having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and a base in an amount sufficient to convert the boron derivative functional groups into-BX₃-anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

Detailed Description of the Invention

Monomers according to the invention can be prepared by any suitable route known to those skilled in the art. A preferred route involves Ullmann condensation to afford the amine units and Stille coupling to connect the amine units to further aryl or heteroaryl groups. An example of a typical synthetic route is shown

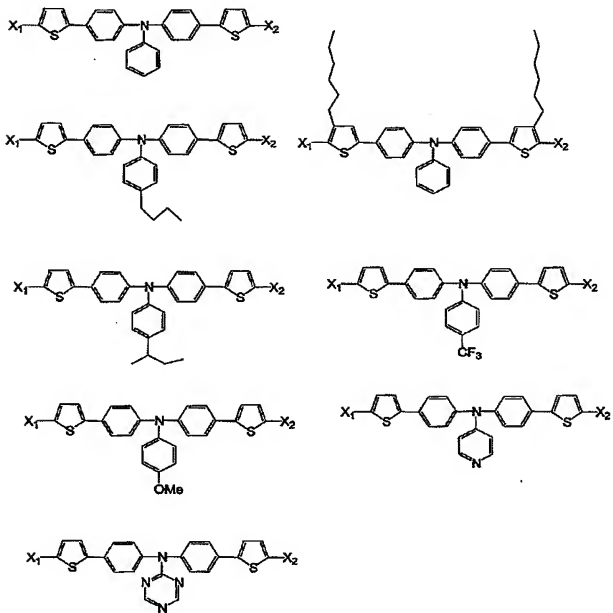


In the above scheme a triarylamine is formed by Ullmann condensation of a diamine and an aromatic iodide, this condensation is generally carried in an inert solvent in the presence of a catalyst such as copper powder, cuprous oxide, cuprous chloride, cuprous bromide, cuprous iodide or cuprous sulfate, 1,10-phenanthroline is added to expedite the reaction. Stille coupling is a common method of coupling aromatic units to heteroaromatic units, in the above scheme the electrophile substituted triarylamine is reacted with an organotin reagent in the presence of a palladium catalyst. Modifications of both Ullmann condensation and Stille coupling are well known to those in the art.

WO 03/035714

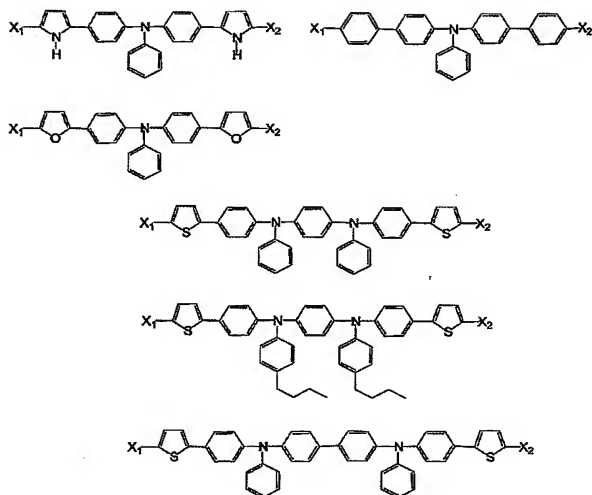
PCT/GB02/04723

Examples of monomers according to the present invention include those having the following structural formulae



WO 03/035714

PCT/GB02/04723

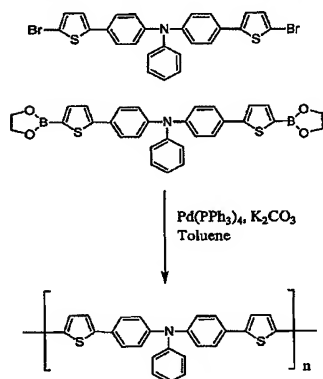


Polymers and copolymers according to the present invention may be prepared by any suitable method known to those skilled in the art, such as Yamamoto or Suzuki coupling. Suzuki coupling is preferred. In the case of monomers with thiophene or pyrrole substituents polymers and copolymers may be prepared by electrochemical polymerisation. Generally, in order to prepare a polymer by Suzuki coupling a suitably substituted monomer is polymerised in a solvent in the presence of a catalyst and a base. Suitable monomers are those comprising, for example, one polymerisable Br moiety and one polymerisable boronic ester moiety, alternatively the reaction mixture may comprise two monomers, one having, for example Br substituents and the other

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

having, for example, boronic ester substituents. The catalyst is a palladium catalyst such as tetrakis(triphenylphosphine)palladium, suitable bases include alkali or alkaline earth carbonates and alkali or alkaline earth bicarbonates or organic bases such as those disclosed in WO00/53856. The solvent is preferably one in which the polymer is soluble, for example suitable solvents include anisole, benzene, ethylbenzene, mesitylene, xylene and toluene. A typical reaction scheme for Suzuki polymerisation is shown below.



Similarly copolymers according to the present invention may be prepared by Yamamoto or Suzuki coupling, Suzuki coupling is preferred. Generally, in order to prepare a copolymer by Suzuki coupling suitably substituted monomers are polymerised in a solvent in the presence of a catalyst. Suitable reactants for the preparation of a two component copolymer are monomers having at least two boronic ester groups and second monomers having at least two Br groups alternatively monomers having one Br group and one boronic ester group and second monomers having one Br group and one

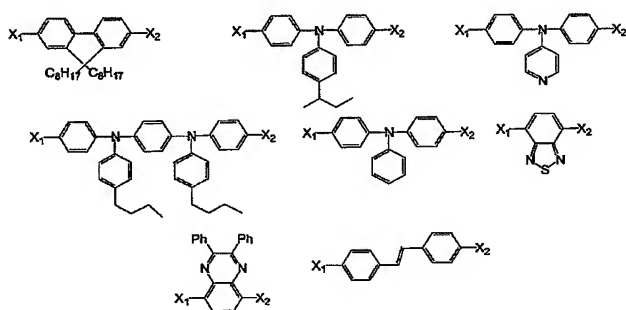
WO 03/035714

PCT/GB02/04723

boronic ester group. Clearly terpolymers and higher copolymers could be prepared by reacting suitable monomers. The catalyst is a palladium catalyst such as tetrakis(triphenylphosphine)palladium, suitable bases include alkaline earth carbonates and alkaline earth bicarbonates or organic bases such as those disclosed in WO00/53656. The solvent is preferably one in which the polymer is soluble, for example suitable solvents for polyfluorenes include anisole, benzene, ethylbenzene, mesitylene, xylene and toluene.

End-capping reagents may be added to terminate the reaction or may be added after termination of the reaction. Examples of suitable end-capping reagents include phenylboronate and bromobenzene.

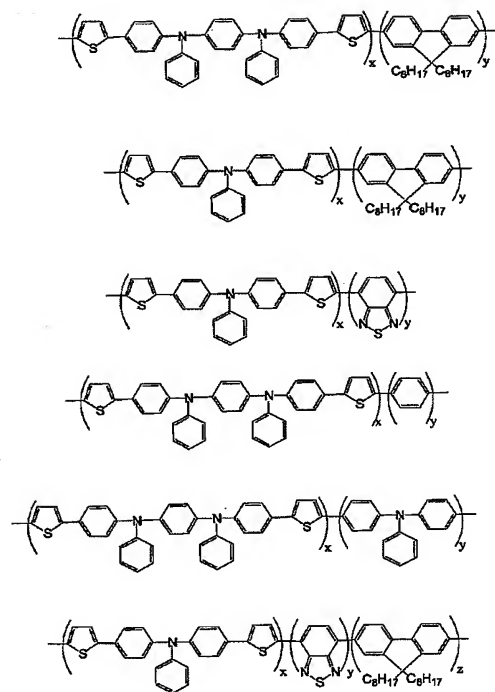
Examples of comonomers which may be copolymerised with the monomers of the present invention to form copolymers include the following, wherein X_1 and X_2 are polymerisable groups.



Examples of polymers and copolymers include those having the following structural formulae, wherein x , y and z represent the proportion of monomers in the copolymer.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723



WO 03/035714

PCT/GB02/04723

The polymers and copolymers of the present invention may be used in optoelectronic devices such as electroluminescent devices and photovoltaic devices. An electroluminescent device according to the present invention typically comprises, on a suitable substrate, an anode, a cathode and a layer of light-emitting material positioned between the anode and the cathode. Electroluminescent devices may further comprise charge transport layers and/or charge injecting layers positioned between the light-emitting material and the anode or cathode as appropriate. In electroluminescent devices of the present invention the polymers or copolymers of the present invention may be present either as the light-emitting layer or as charge transporting or charge injecting layers or alternatively as charge transporting components in a blend with a light emitting material or as light emitting components in a blend with a charge transporting material. The thickness of the emitting layer can be in the range 10nm-300nm, preferably 50nm-200nm. In particular the polymers and copolymers of the present invention may act as hole-transporting layers or as hole-transporting components in a blend.

The anode of the device preferably comprises a material of high work function deposited on a substrate. Preferably the material has a work function greater than 4.3eV, examples of such materials include Indium-tin oxide (ITO), tin oxide (TO), aluminum or indium doped zinc oxide, magnesium-indium oxide, cadmium tin-oxide and metals such as Au, Ag, Ni, Pd and Pt. Suitable substrates include glass and plastics, the substrate may be rigid or flexible, transparent or opaque. The material of high work function is suitably deposited on the substrate to form a film of 50nm to 200nm, preferably said film has a sheet resistance of 10-100 Ohm/square, more preferably less than 30 Ohm/square.

The cathode of the device is preferably a material of low work function, preferably of work function less than 3.5eV. Examples of such materials include Li, Na, K, Rb, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm and Al. The cathode may comprise an alloy of such metals or an alloy of such metals in combination with other metals, for example the alloys MgAg and LiAl. The cathode preferably comprises multiple layers, for example Ca/Al or LiAl/Al. The device may further comprise a layer of dielectric material between the cathode and the emitting layer, such as is disclosed in WO 97/42666. In particular it is preferred to use an

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

alkali or alkaline earth metal fluoride as a dielectric layer between the cathode and the emitting material. A particularly preferred cathode comprises LiF/Ca/Al, with a layer of LiF of thickness from 1 to 10nm, a layer of Ca of thickness of 1 to 25nm and a layer of Al of thickness 10 to 500nm.

Where the electroluminescent device comprises further charge injecting or charge transporting materials, these further materials may be present as separate layers or in a blend with the light emitting material. Examples of suitable charge transporting materials include polystyrene sulfonic acid doped polyethylenedioxythiophene (PEDOT-PSS), polyaniline with anionic dopants such as polymeric anionic dopants, and triarylamines, including polymeric triarylamines such as poly(2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)-(1,4-phenylene-(4-imino(benzoic acid))-1,4-phenylene-(4-imino(benzoic acid))-1,4-phenylene)) BFA. The charge transport or charge injecting layers suitably have a thickness in the range 10nm to 200nm, preferably 1nm to 50nm.

A preferred structure of an electroluminescent device comprises a glass substrate, an ITO anode, a charge transporting layer of PEDOT-PSS, a layer of light-emitting material, a thin layer of LiF and a cathode comprising a layer of calcium and a layer of aluminum.

A photovoltaic device according to the present invention typically comprises two electrodes and situated between said two electrodes at least two semiconductive polymers having different electron affinities, one of said semiconductive polymers being a polymer according to the present invention. The semiconductive polymers may be in the form of a blend or may form separate layers, preferably said semiconductive polymers are in the form of a blend. Generally one of the electrodes comprises a material of high work function, such as ITO, other examples of suitable high work function materials are given above. Generally the other electrode comprises a material of low work function such as Al, other examples of suitable low work function materials are given above. Photovoltaic devices may comprise further charge injection and/or charge transport layers as appropriate, for example a layer of PEDOT/PSS may be included between the anode and the polymeric layer to aid hole transport and injection. Examples of such photovoltaic devices are disclosed in WO99/49525 and US5870791.

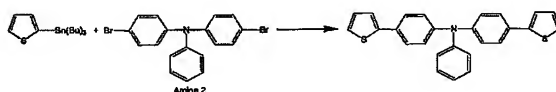
WO 03/035714

PCT/GB02/04723

Polymers according to the present invention may also be used as the active component in photodetectors and photoconductors. In a photodetector the polymer is comprised in a layer of organic material situated between two electrodes, a voltage is applied across the layer of organic material and a current detecting circuit is used to measure the current generated due to incident light falling on the organic material. A photoconductor comprising a polymer of the present invention operates along similar lines but comprises a circuit to measure the change in resistance across the polymer layer which occurs when the device is exposed to light. Photodiodes and photodetectors are disclosed in WO99/09603, GB2315594 and US5523555.

EXAMPLES

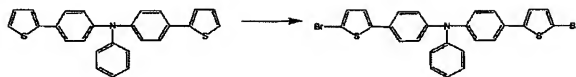
Synthesis of Trimer Precursor



To a solution of 2-tributyl stannyl thiophene (10.16 mL, 17.56 mmol), Amine 2 (7.18 g, 13.3 mmol) in toluene (80 mL) was added tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0) (731 mg). The reaction mixture was refluxed for 4 hours and then the heat removed. The suspension was filtered through celite and evaporated to dryness. Recrystallisation from hexane afforded 3.88g (56% yield) of desired product. A further 1.18g was obtained from the mother liquor. Overall yield (73%). Structure was confirmed by GC-MS and ¹H NMR.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

Synthesis of dibromo Trimer

To a solution of trimer precursor (3.97 g, 17.47 mmol) in DMF (40 mL) was added a solution of N-bromo succinimide (NBS) (2.68g, 14.94 mmol) in DMF (10 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 mins. Monitored by GC-MS. A further 2.86g of NBS was added, this gave 100% of desired product by GC-MS. The reaction quenched by pouring the reaction mixture onto ice/ethanol. The product was filtered off and recrystallised from diethyl ether/ hexane affording, 5.19g (98% yield) of desired product.

Polymerisation of AB copolymer F8Trimer:

To a solution of 9,9-di-n-octylfluorene-2,7-di(ethynylborate) (F8), (0.9267g, 1.75 mmol) and dibromo trimer (1.2290g, 1.75 mmol) in toluene (5 mL) was added dichlorobis(triphenylphosphine) palladium (II) 4mg in toluene (2.55 mL). The solution was degassed for 10 min then tetraethyl ammonium hydroxide (5.82 mL) was added. The reaction mixture was heated to 115 °C for 19h. End capping reagents were then added as follows, 0.3ml bromobenzene was added and allowed to react for 1 hour at a temperature of 115°C, then 0.3g phenylboronic acid was added and allowed to react for 1 hour at a temperature of 115°C. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and poured into 0.5l methanol. The polymer was obtained as a precipitate. 1.14g of polymer of mass 15K was obtained.

The present invention is described with reference to a number of specific embodiments, it will be evident to a person skilled in the art that various modifications may be made within the scope of the invention.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

Claims

1. Monomer having the formula



wherein the triarylamine unit comprises at least one nitrogen atom in the backbone of the monomer and at least three substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups, said groups being the same or different,

wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups,

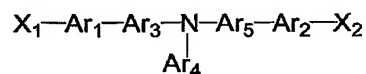
wherein Ar_1 and Ar_2 are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups.

2. Monomer according to claim 1 wherein Ar_1 and Ar_2 are heteroaryl groups.
3. Monomer according to claim 2 wherein Ar_1 and Ar_2 are selected from the group comprising benzene, thiophene, pyrrole, furan and pyridine.
4. Monomer according to claim 1 wherein X_1 and X_2 are the same or different and are selected from the group comprising Cl, Br, I, boronic acids, boronic esters and boranes.
5. Monomer according to claim 4 wherein X_1 and X_2 are the same or different and are selected from the group comprising Br and boronic esters.
6. Monomer according to claim 1 wherein the triarylamine group comprises at least one heteroaryl group.
7. Monomer according to claim 6 wherein the triarylamine group comprises a triazine group.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

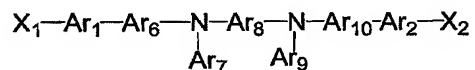
8. Monomer according to claim 1 wherein Ar_1 and Ar_2 are the same or different aryl or heteroaryl groups and are substituted with moieties selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl.
9. Monomer according to claim 1 wherein the triarylamine comprises one nitrogen atom.
10. Monomer according to claim 1 wherein the triarylamine comprises two nitrogen atoms.
11. Monomer according to claim 9 having the structure



wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups,

wherein Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_4 and Ar_5 are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups.

12. Monomer according to claim 11 wherein groups Ar_3 , Ar_4 and Ar_5 are substituted with moieties selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl.
13. Monomer according to claim 10 having the structure



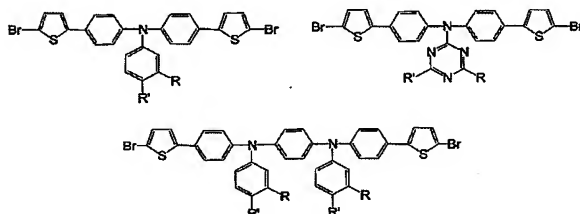
WO 03/035714

PCT/GB02/04723

wherein X_1 and X_2 are the same or different polymerisable groups,

wherein $Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_4, Ar_5, Ar_6, Ar_7, Ar_8, Ar_9, Ar_{10}$ are the same or different substituted or unsubstituted aryl or heteroaryl groups.

14. Monomer according to claim 13 wherein groups $Ar_5, Ar_7, Ar_8, Ar_9, Ar_{10}$ are substituted with moieties selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl.
15. Monomers according to claim 1 having the structures



wherein R and R' are selected from the group comprising alkyl, perfluoroalkyl, alkylaryl, arylalkyl, heteroaryl, aryl, alkoxy, aryloxy and thioalkyl.

16. Polymer obtainable by the polymerisation of a monomer according to claim 1.
17. Copolymer obtainable by the polymerisation of a monomer according to claim 1 and one or more comonomers.
18. Copolymer according to claim 17 obtainable by the copolymerisation of a monomer according to claim 1 and one or more comonomers selected from the group comprising fluorenes, benzothiadiazoles, phenylenes, triarylamines, stilbenes, quinoxalines, and biphenylenes.

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

19. Copolymer according to claim 16 obtainable by the copolymerisation of a monomer according to claim 1 and a comonomer selected from the group comprising fluorenes, benzothiadiazoles, triarylamine and phenylenes.
20. Optoelectronic device comprising a polymer according to claim 16 or a copolymer according to claim 17.
21. Optoelectronic device according to claim 20 wherein said device is an electroluminescent device.
22. Optoelectronic device according to claim 20 wherein said device is a photovoltaic device.
23. A process for preparing a polymer according to claim 16, which comprises polymerizing in a reaction mixture (a) a monomer according to claim 1 having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and a monomer according to claim 1 having at least two reactive halide functional groups; or (b) a monomer according to claim 1 having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and a base in an amount sufficient to convert the boron derivative functional groups into-BX₃-anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.
24. A process for preparing a copolymer according to claim 17, which comprises polymerizing in a reaction mixture (a) a monomer according to claim 1 having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and one or more comonomers having at least two reactive halide functional groups; or (b) a monomer according to claim 1 having at least two reactive halide functional groups, and one or more comonomers having at least two boron derivative functional groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; or at least (c) a

WO 03/035714

PCT/GB02/04723

monomer according to claim 1 having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and one or more comonomers having one reactive halide functional group and one boron derivative functional group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and a base in an amount sufficient to convert the boron derivative functional groups into-BX₃-anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. l. Appl. No. PCT/GB 02/04723
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/12 C07D333/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are introduced in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 66618 A (TOWNS CARL ROBERT ;DELL RICHARD O (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB) 13 September 2001 (2001-09-13) page 1; claim 1; examples 2-7	1-24
A	WO 01 44769 A (SHANTECH L L C) 21 June 2001 (2001-06-21) cited in the application page 1; claims 1,6,10; example 3	1-24
A	WO 01 49768 A (TOWNS CARL ROBERT ;DELL RICHARD O (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application page 1; claim 22	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see application) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 January 2003		Date of mailing of the international search report 20/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2955, D-69110 Heidelberg Tel. (+49-714) 940-2540, Telex 31 851 epo H, Fax (+49-714) 940-2510		Authorized officer SeeImann, I

Form PCT/ISA/219 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int. Patent Application No. PCT/68 02/04723	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0166618	A	13-09-2001	AU 2385001 A	16-07-2001	
			AU 3761801 A	17-09-2001	
			EP 1246860 A1	09-10-2002	
			EP 1263837 A1	11-12-2002	
			WO 0149769 A1	12-07-2001	
			WO 0166618 A1	13-09-2001	
			AU 2690001 A	16-07-2001	
			AU 3177700 A	04-10-2000	
			AU 3577301 A	03-09-2001	
			AU 3577801 A	03-09-2001	
			EP 1169741 A1	09-01-2002	
			EP 1244723 A2	02-10-2002	
			EP 1263834 A1	11-12-2002	
			EP 1257611 A1	20-11-2002	
			WO 0149768 A2	12-07-2001	
			WO 0162822 A1	30-08-2001	
			WO 0162869 A1	30-08-2001	
WO 0144769	A	21-06-2001	US 6361713 B1	26-02-2002	
			EP 1250577 A1	23-10-2002	
			WO 0144769 A1	21-06-2001	
WO 0149768	A	12-07-2001	AU 2690001 A	16-07-2001	
			EP 1244723 A2	02-10-2002	
			WO 0149768 A2	12-07-2001	
			AU 3177700 A	04-10-2000	
			AU 3577301 A	03-09-2001	
			AU 3577801 A	03-09-2001	
			AU 3761801 A	17-09-2001	
			EP 1169741 A1	09-01-2002	
			EP 1263834 A1	11-12-2002	
			EP 1257611 A1	20-11-2002	
			EP 1263837 A1	11-12-2002	
			WO 0162822 A1	30-08-2001	
			WO 0162869 A1	30-08-2001	
			WO 0166618 A1	13-09-2001	

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72) 発明者 タウンズ, カール

イギリス国 シー ビー 3 0 ティー エックス ケンブリッジシャイア ケンブリッジ, マ
ディングリー ライズ, マディングリー ロード, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ デ
ィスプレイ テクノロジー リミテッド

(72) 発明者 マキャナン, メアリー

イギリス国 シー ビー 3 オー ティー エックス ケンブリッジシャイア ケンブリッジ,
マディングリー ライズ, マディングリー ロード, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ
ィスプレイ テクノロジー リミテッド

(72) 発明者 オーデル, リチャード

イギリス国 シー ビー 3 オー ティー エックス ケンブリッジシャイア ケンブリッジ,
マディングリー ライズ, マディングリー ロード, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ
ィスプレイ テクノロジー リミテッド

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB05 DB03

4C063 AA03 BB09 CC92 DD43 EE05

4J032 BA03 BA08 BA12 BA13 BB06 BC01 CA12 CA14 CB04 CB05

CC01 CG03